

SÉRIE A, N° 40.

N° D'ORDRE :

45

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS.

PAR

M. Paul BOUDIN,

Licencié ès sciences.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DU PARAMIDOBENZYLIDÈNECAMPHRE ET DU PARAMIDOBENZYLAMPHRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
BOUVEAULT,	} <i>Examineurs.</i>
PERRIN,	

PARIS

VUIBERT ET NONY ÉDITEURS

63, Boulevard Saint-Germain, 63.

1909



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS.

PAR

M. Paul BOUDIN,

Licencié ès sciences.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DU PARAMIDOBENZYLIDÈNECAMPHRE ET DU PARAMIDOBENZYL-CAMPHRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1909, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président.*
BOUVEAULT, } *Examineurs.*
PERRIN, }

PARIS

VUIBERT ET NONY ÉDITEURS

63, Boulevard Saint-Germain, 63.

1909

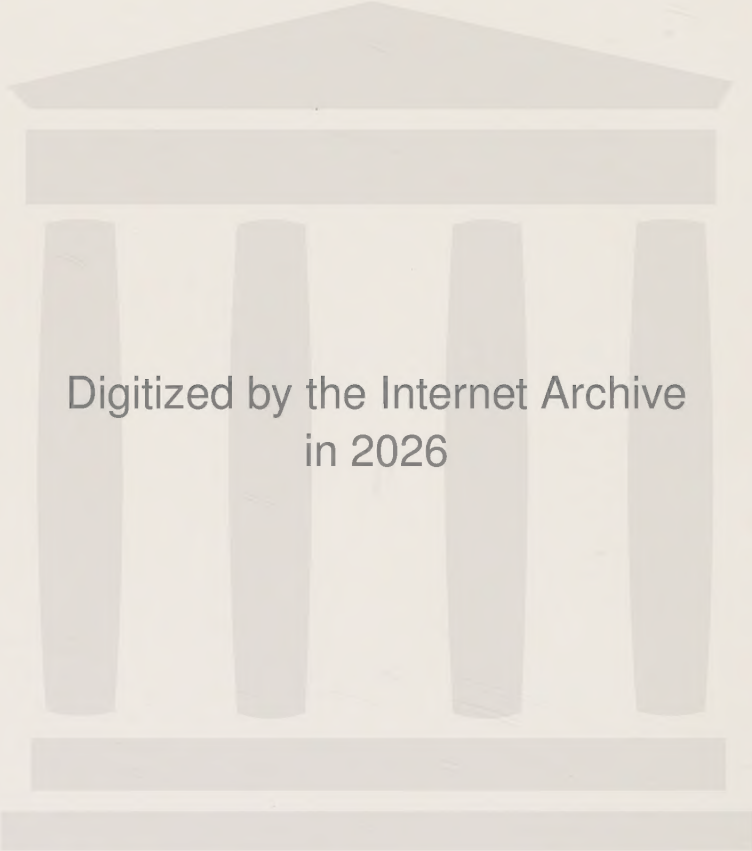
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	L. TROOST.	
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
Professeurs.....	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND ..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie, Evolution des êtres organisés.
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints....	MICHEL.....	Minéralogie.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MES CHERS PARENTS.

Témoignage d'affection et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

— — — — —
ÉTUDE

DU PARAMIDOBENZYLIDÈNECAMPHRE

ET

DU PARAMIDOBENZYLAMPHRE.

— — — — —

INTRODUCTION.

Nous nous sommes proposé, dans les recherches faisant l'objet de cette Thèse, de préparer le produit de condensation du camphre et de l'aldéhyde paramidobenzoïque, et d'en étudier les dérivés.

Ce composé, obtenu pur et cristallisé, donne, par réduction de la double liaison, le dérivé benzylparamidé correspondant.

En possession de ces deux composés générateurs, nous avons réalisé la préparation des différents corps qu'on peut obtenir par transformation du groupement aminé qui se prête si facilement à de nombreuses réactions.

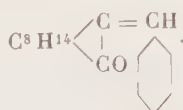
Avant d'entrer dans le détail de nos recherches, qu'il nous soit permis d'adresser à notre cher et vénéré Maître, M. le professeur Haller, l'expression de notre profonde reconnaissance et tous nos remerciements pour les encouragements et les savants conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer durant notre séjour dans son laboratoire et qui sont pour une grande part dans l'heureuse issue de nos recherches.

— — — — —

PREMIÈRE PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

M. Haller a démontré en 1891 ⁽¹⁾ que l'aldéhyde benzoïque se condense avec le camphre sodé pour donner le benzylidèncamphre (benzalcamphre)



Cette réaction a depuis été appliquée dans un grand nombre de cas, par lui ou par ses élèves, à d'autres aldéhydes aromatiques.

La réaction s'effectue avec perte de 1^{mol} d'eau entre le CH² voisin du CO du camphre et le groupement aldéhydique avec formation d'une double liaison.

Elle est très générale et a pu être réalisée également avec un grand nombre de cétones renfermant les groupements



ou



On n'avait pas encore appliqué cette réaction à des aldéhydes renfermant un groupement aminé. Il était donc intéressant de s'adresser à l'aldéhyde paramidobenzoïque dont le groupement amine primaire permet une si grande variété de réactions.

Les recherches qui vont suivre ont été entreprises : 1^o pour contrôler si ce groupement si plastique ne modifiait pas la marche habituelle de la réaction ; 2^o comme nous le disons plus haut, pour réaliser la préparation des nombreux dérivés pouvant s'obtenir par cette voie.

(1) HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22.

M. Haller et ses élèves, dans leurs premières recherches, avaient employé le sodium pour préparer le camphre sodé. Ce mode opératoire a l'inconvénient de transformer en bornéol sodé une partie du camphre, ce qui diminue considérablement les rendements et complique les manipulations. Certaines condensations réalisées avec un tel camphre sodé, notamment en présence de groupements nitrés, n'ont donné que des produits résineux.

M. Haller a depuis utilisé l'amidure de sodium pour soder sans réduction ⁽¹⁾.

Si ce composé a l'inconvénient de réagir plus lentement, il ne donne pas de produits sodés de réduction pouvant ensuite réagir pour leur compte : on n'obtient que du camphre sodé ou du camphre inattaqué.

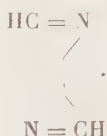
Il semble de plus qu'il s'établit un équilibre entre l'amidure, le camphre et le camphre sodé. Il y a donc avantage, quand on ajoute l'aldéhyde, à le faire par tiers ou par quarts à intervalles assez considérables, afin de rompre l'équilibre par suite de l'entrée en réaction du camphre sodé formé. Il s'en prépare alors une nouvelle quantité pour réagir sur une nouvelle portion d'aldéhyde. C'est en appliquant cette méthode que nous avons obtenu les meilleurs rendements dans nos condensations.

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1139; *Bull. Soc. chim.*, 1^{re} série, 1904, p. 1241.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE PARAMIDOBENZOÏQUE.

L'aldéhyde paramidobenzoïque est instable et se polymérise rapidement en quelques heures en donnant un produit rouge pulvérulent auquel Gabriel Herzberg attribue la formule d'un dimère (1)



On utilise comme matière première, pour la préparation de cet aldéhyde, ce produit de polymérisation qui se trouve dans le commerce.

Nous devons à l'obligeance de la maison Geigy, de Bâle, la méthode suivante de dépolymérisation :

On chauffe à l'ébullition un mélange de

Aldéhyde polymérisé	120 ^g
Acide chlorhydrique.....	360
Eau	4000

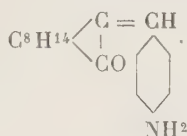
Quand la solution est complète, au bout de 30 minutes d'ébullition environ, on précipite *à chaud* par une solution saturée de soude caustique bien exempte de carbonate. On refroidit et l'on extrait à l'éther.

La solution ainsi obtenue est filtrée et conservée sur le chlorure de calcium jusqu'au moment de l'emploi qui doit être assez rapide.

Cette solution, en effet, ne se conserve pas; de plus, les moindres traces d'acide précipitent immédiatement le dimère point de départ.

(1) *Journ. pr. Chem.*, 3^e série, t. LVI, p. 102.

Préparation du paramidobenzylidénecamphre



On prépare d'abord, dans un ballon chauffé au bain-marie, le camphre sodé en suspension dans l'éther anhydre, en utilisant les proportions suivantes :

Camphre sec.....	210 ^g
Amidure de sodium pulvérisé.....	58
Éther absolu.....	750

Au bout de 4 heures, on ajoute par quarts, à 1 heure 30 minutes d'intervalle, la solution étherée et sèche d'aldéhyde renfermant environ 120^g d'aldéhyde et 500^g à 600^g d'éther. Dès la première addition d'aldéhyde, le contenu du ballon prend une teinte grenat foncé. On constate en même temps un abondant dégagement d'ammoniac. Ce dégagement gazeux vient à l'appui de l'hypothèse d'un équilibre chimique entre le camphre, l'amidure de sodium et le camphre sodé, ou tout au moins de la formation d'une combinaison ammoniacale peu stable.

Quand tout l'aldéhyde est versé, on chauffe encore quelque temps, puis on étend d'eau avec précaution.

La solution étherée est décantée, évaporée à sec. On y fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne le camphre en excès.

On est averti que tout le camphre est chassé quand le produit se rassemble au fond du vase sous forme d'une pâte rouge brique. Il ne faut pas chauffer directement le ballon pendant l'entraînement, sous peine de voir se résinifier une grande partie du produit par surchauffe locale.

Cette pâte donne par distillation dans le vide à 270° sous 16^{mm} le composé cherché. On le fait recristalliser dans l'alcool.

Le rendement est de 35 à 40 pour 100 en produit pur à partir de l'aldéhyde.

Ce nouveau dérivé du camphre se présente sous la forme d'aiguilles

jaunes fondant à 133°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	^g 0,1720
Poids de CO ²	0,5020
Poids de H ² O.....	0,1285

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g . 1865
Volume d'azote	9 ^{cm} ³, 55
Température.....	21,5
Hauteur barométrique.....	746 ^{mm}

Soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ²¹ ON.
C pour 100.....	79,6	80,00
H pour 100.....	8,3	8,23
N pour 100.....	5,7	5,49

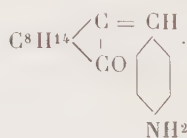
Détermination de la grandeur moléculaire.

Cryoscopie.

Poids de substance.....	0 ^g , 5675
Poids d'acide acétique	185,12
Abaissement du point de congélation.....	0°, 46

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ²¹ ON.
Poids moléculaire.....	265 ^g	255 ^g

Nous pouvons déjà conclure des diverses analyses effectuées, que la condensation marche normalement avec l'aldéhyde aminé, et que le corps a bien la formule prévue par la théorie, soit

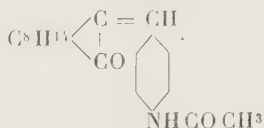


Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance	0 ^g ,1357	0 ^g ,1158
VOLUME.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
DéviatiOn sur 10 ^{cm} (α) _D =	10° 7'	8° 36'
Pouvoir rotatoire (α) _D =	+745°	+742°

Cette détermination a été faite sur une solution alcoolique $\frac{1}{20}$ normale environ.

Dérivé monoacétylé



Le paramidobenzylidénecamphre donne, par chauffe avec l'anhydride acétique, un dérivé monoacétylé, corps blanc cristallin, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool, le benzène, le toluène, très soluble dans le chloroforme.

Il fond à 208°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	0 ^g ,1648
Poids de CO ²	0,4616
Poids de H ² O.....	0,1125

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2467
VOLUME d'azote.....	9 ^{cm} ³,05
Température.....	16°,5
Hauteur barométrique.....	760 ^{mm}

Soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²³ O ² N.
C pour 100.....	76,4	76,7
H pour 100.....	7,6	7,7
N pour 100.....	4,3	4,7

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g , 2619	0 ^g , 2200
VOLUME.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
DéviatiOn sur 10 ^{cm} (α) _D	11° 11'	9° 22'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+427°	+426°

Cette mesure a été faite en solution dans le chloroforme, vu la faible solubilité du corps dans les autres dissolvants.

Au début de nos recherches, étant donnée l'instabilité de l'aldéhyde paramidobenzoïque, nous avons tout d'abord songé à condenser avec le camphre un dérivé stable, afin d'obtenir à coup sûr le composé cherché.

Nous nous sommes adressé pour cela à son dérivé acétylé, qui se prépare (1) en faisant bouillir 120^g d'aldéhyde polymérisé avec 250^{cm}³ de solution commerciale de bisulfite de soude étendue de son volume d'eau. Quand la solution est complète, on ajoute à chaud un léger excès d'anhydride acétique. Il se produit une réaction très vive; la solution laisse déposer par refroidissement le dérivé acétylé cherché. On le purifie par une seconde cristallisation dans l'eau.

C'est un corps blanc quand il est pur, ordinairement un peu coloré en jaune, soluble dans l'eau, la benzine, le toluène, très peu soluble dans l'éther. Point de fusion 155°.

Pour le condenser avec le camphre, on opère ainsi qu'il suit :

Dans un ballon chauffé au bain-marie, on introduit

Camphre sec.....	25 ^g
Amidure de sodium pulvérisé.....	5 ^g , 6
Éther absolu.....	250 ^{cm} ³

On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 3 à 4 heures, puis on remplit l'appareil à épuisement dont est surmonté le ballon avec 15- de dérivé acétylé.

Ce corps, très peu soluble dans l'éther, se dissout peu à peu, et, au bout de 2 jours environ, la réaction est terminée.

Nous avons essayé d'introduire le dérivé à l'état solide dans le ballon, mais nous le retrouvions en grande partie inaltéré à la fin de

(1) GEIGY (Bâle), Communication personnelle.

l'opération. Il est vraisemblable que le produit s'agglomère et que la masse ainsi formée ne réagit plus que par sa surface.

En opérant au sein du toluène ou de la benzine dans lesquels la solubilité est plus grande, nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats.

Pour isoler le produit de la réaction, on ajoute de l'eau qui détruit l'excès de camphre sodé et dissout la soude mise en liberté. On décante, et la solution éthérée laisse déposer le dérivé acétylé cherché.

Il possède toutes les propriétés du corps que nous avons obtenu en acétylant le produit de condensation du camphre et de l'aldéhyde paramidobenzoïque.

Le point de fusion est 208° .

Nous l'avons saponifié par la potasse alcoolique en chauffant pendant 1 heure au bain-marie. On obtient ainsi l'amine correspondante.

Ce corps est identique au paramidobenzylidèncamphre précédemment décrit.

Sur une réaction secondaire observée au cours de ces condensations.

Quand on distille dans le vide le produit brut de la condensation de l'aldéhyde avec le camphre, il passe d'abord vers 100° sous 16^{mm} un liquide donnant un chlorhydrate cristallisé soluble dans l'eau. Ce sel, saponifié par la potasse aqueuse, nous a fourni un produit cristallisé à fonction basique fondant à 45° .

Nous avons fait l'analyse du dérivé acétylé de ce corps, préparé en chauffant avec l'anhydride acétique.

Les résultats sont les suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

	I.	II.
Poids de substance	0,1729	0,1924
Poids de CO^2	0,4591	0,1321
Poids de H^2O	0,1240	0,5107

Dosage d'azote.

Poids de substance	0 ^g ,2082
Volume d'azote	17 ^{cm³} ,9
Température	16 ^o ,3
Hauteur barométrique	762 ^{mm} ,5

Soit

	I.	II.
C pour 100.....	72,42	72,39
H pour 100.....	7,97	7,63
N pour 100.....	9,98	»

Cryoscopie.

Poids de substance.....	0 ^g , 520
Poids d'acide acétique.....	25 ^g , 102
Abaissement du point de congélation.....	0 ^o , 52
Poids moléculaire.....	155 ^g

Ces diverses mesures nous conduisent à la formule $C^9H^{11}ON$ correspondant au dérivé acétylé d'une toluidine. Nous avons reconnu que c'était le composé para, dont la formation peut facilement s'expliquer. Nous avons fait l'identification de ce dérivé et du produit primitif en comparant les points de fusion de ces deux composés avec des échantillons de paracétotoluide et de paratoluidine obtenus par les procédés ordinaires.

Ce produit se trouve en très faible quantité, et nous n'en avons recueilli suffisamment, pour pouvoir l'étudier, qu'en réunissant les résultats d'une quinzaine d'opérations. Comment peut-on expliquer la présence de ce corps?

On doit tout d'abord écarter l'hypothèse de l'existence de la paratoluidine comme impureté de la matière première; en effet, s'il en était ainsi, la condensation de l'aldéhyde et celle du dérivé acétylé donneraient des quantités équivalentes de paratoluidine ou de son dérivé acétylé. Or, il n'en est rien, et quand on condense le dérivé acétylé, la quantité de paracétotoluide est si grande que la réaction serait peu pratique pour préparer de grandes quantités de paramido-benzylidèncamphre.

Il semble donc démontré par ce fait qu'on se trouve bien en présence d'une réaction secondaire. On est conduit à admettre que dans la réaction il y a réduction du groupement aldéhydique — CHO en groupement méthyle — CH³.

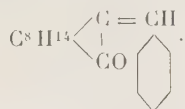


CHAPITRE II.

IDENTIFICATION DU PARAMIDOBENZYLIDÈNECAMPHRE.

Pour confirmer la formule de constitution que nous donnons au paramidobenzylidèncamphre, nous l'avons transformé par diazotation en benzylidèncamphre et en paraoxybenzylidèncamphre, déjà préparés par M. Haller par une tout autre méthode (1).

Transformation en benzylidèncamphre



On opère sur le sulfate de la base en dissolvant 5^g de paramidobenzylidèncamphre dans 200^{cm}³ d'alcool, et additionnant de 5^g d'acide sulfurique. On refroidit à 0° et l'on fait tomber goutte à goutte, en agitant, 10^{cm}³ de nitrite de potasse à 20 pour 100.

On filtre pour séparer le sulfate de potasse et on fait bouillir. Il se dégage de l'azote, et l'on perçoit immédiatement l'odeur de l'aldéhyde éthylique formé. On évapore ensuite à sec et on distille dans le vide. On recueille le produit passant à 193° sous 16^{mm}. Ce corps cristallise dans l'alcool en losanges blancs fondant à 95°-96° identiques au corps obtenu en condensant l'aldéhyde benzoïque avec le camphre sodé.

Nous avons complété l'identification de ce corps en prenant son pouvoir rotatoire.

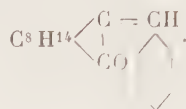
(1) HALLER, *Benzylidèncamphre* (*Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22). — *Paraoxybenzylidèncamphre* (Communication personnelle).

Détermination du pouvoir rotatoire.

Poids de substance.....	0 ^g , 236
Volume.....	10 ^{cm} ³
Déviatiôn sur 10 ^{cm} (α) _D	+9° 53'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+419°

Détermination faite en solution alcoolique $\frac{1}{10}$ normale environ.
Pouvoir rotatoire publié par M. Haller (α)_D = + 421°.

Transformation en paraoxybenzylidénecamphre



On prépare le sulfate en solution aqueuse avec 5^g de paramido-benzylidénecamphre et 5^g d'acide sulfurique dans 500^{cm}³ d'eau et on refroidit à 0°. On ajoute alors en agitant 10^{cm}³ de nitrite de potasse à 20 pour 100 et on fait bouillir.

L'azote se dégage et il se précipite un corps résineux qu'on extrait à l'éther et qu'on distille dans le vide.

On obtient ainsi le paraoxybenzylidénecamphre identique à celui obtenu par M. Haller en condensant l'aldéhyde paraoxybenzoïque acétylé avec le camphre sodé.

Point de fusion 207°.

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g , 0833	0 ^g , 1089
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiôn sur 10 ^{cm} (α) _D	+4° 28'	+5° 47'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+536°	+531°

Cette détermination a été faite en solution alcoolique $\frac{1}{30}$ normale environ.

CHAPITRE III.

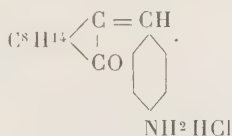
ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU PARAMIDOBENZYLIDÈNECAMPHRE.

Après avoir démontré que le paramidobenzylidèncamphre avait bien la constitution prévue, nous en avons préparé divers dérivés.

Sels d'hydracides.

Ces corps s'obtiennent par simple dissolution dans la solution aqueuse concentrée d'hydracide en chauffant légèrement. Ils se déposent par refroidissement sous forme d'aiguilles blanches.

Chlorhydrate.

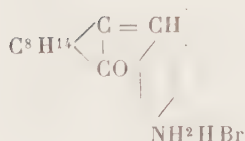


C'est un corps blanc assez peu stable, il s'hydrolyse à l'air humide. Il fond avec décomposition à 184°.

Le dosage d'halogène fait en saponifiant par la potasse aqueuse a donné le résultat suivant :

Poids de substance	0 ^g , 1404	
Poids de AgCl.....	0 ^g , 0669	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹¹ H ²² ONCl.
Cl pour 100.....	11,8	12,2

Bromhydrate

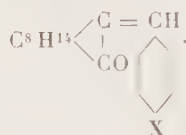


Le bromhydrate est légèrement gris. Il est stable à l'air et fond à 208° avec décomposition.

Dosage de brome.

Poids de substance.....	0 ^g , 1693	
Poids de Ag Br.....	0 ^g , 0935	
	Trouvé.	Calculé
	pour C ¹¹ H ²² ONBr.	
Br pour 100.....	23,5	23,8

Dérivés halogénés dans le noyau



Pour préparer les dérivés du benzylidénecamphre halogénés dans le noyau, nous avons appliqué la réaction de Sandmeyer au diazoïque correspondant à notre amine.

Après avoir essayé sans résultats l'action du cuivre précipité sur le diazoïque en solution sulfurique additionnée de chlorure ou de bromure de potassium (nous obtenions dans ces conditions le phénol correspondant) nous avons essayé de faire la diazotation à chaud en présence du sel cuivreux halogéné en solution dans l'hydracide.

Nous avons ainsi obtenu les corps cherchés (¹).

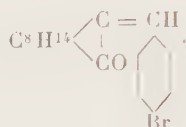
(¹) SANDMEYER, *Berichte*, t. XVII, p. 1634.

Détermination du pouvoir rotatoire.

Poids de substance	0 ^g , 1355
VOLUME.....	10 ^{mm} ³
Déviatiou sur 10 ¹¹¹ (α) _D	-5 11
Pouvoir rotatoire (α) _D	+385°

Détermination faite en solution alcoolique $\frac{1}{20}$ normale environ.

Dérivé bromé.



La préparation est identique à celle du dérivé chloré.

C'est un corps blanc cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanches soyeuses par refroidissement et en gros prismes transparents par évaporation lente.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

Point de fusion 134°.

Ce produit était déjà connu. MM. Haller et Minguin ⁽¹⁾ l'avaient préparé en faisant agir 2^{mol} de brome sur le benzylcamphre et traitant le produit de la réaction par la potasse.

Nous avons identifié ces deux corps par leur point de fusion et leur pouvoir rotatoire. De plus, les cristaux mélangés ont montré le même point de fusion.

Dosage de brome.

Poids de substance.....	0 ^g , 6128
Poids de AgBr.....	0 ^g , 3675

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁹ O Br.
Br pour 100	25,37	25,08

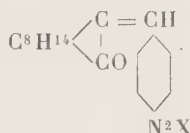
(¹) HALLER et MINGUIN, *Comptes rendus*, 1903, p. 69.

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g , 1382	0 ^g , 3172
Volume	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiun sur 10 ^{cm} (α) _D	+4° 20'	+10° 5'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+313°	+317°

Cette détermination a été faite sur une solution dans le toluène.
 Pouvoir rotatoire publié par MM. Haller et Minguin (α)_D = + 315°.

Paradiazobenzylidèncamphre.



Le diazoïque correspondant au paramidobenzylidèncamphre se prépare en faisant arriver peu à peu la quantité théorique de nitrite de potasse à 20 pour 100 dans la solution acide de l'amine refroidie à 0°.

Quand on opère en solution aqueuse, l'opération est des plus faciles à conduire, car le chlorhydrate et le sulfate de la base sont presque insolubles dans l'eau à cette température, tandis que les sels correspondants du diazoïque sont solubles. Il suffit d'ajouter le nitrite jusqu'à solution limpide.

Cette solution s'altère rapidement.

Nous n'avons pas isolé ce corps, mais nous l'avons copulé avec le β -naphthol. Pour cette opération, on verse la solution acide du diazoïque dans une solution alcaline de β -naphthol en léger excès refroidie par de la glace pilée. Il se forme un beau précipité rouge qu'on laisse reposer une nuit. On essore, on chasse l'excès de naphthol par un courant de vapeur d'eau. Le résidu de l'entraînement cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques rouge vif.

Ce corps est insoluble dans l'eau et les solutions de soude, soluble dans l'alcool, le benzène.

Point de fusion 220°.

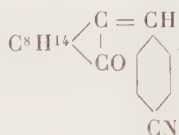
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	0,1487
Poids de CO ²	0,4359
Poids de H ² O.....	0,0906

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁷ H ²⁶ O ² N ² .
C pour 100	79,4	78,8
H pour 100.....	6,77	6,56

Paracyanobenzylidèncamphre



Nous avons préparé également le paracyanobenzylidèncamphre en partant du diazoïque (¹).

Pour cela, on prépare ce dernier par la méthode indiquée en partant de 20^g d'amine. On verse ensuite goutte à goutte dans une solution chaude de cyanure double de cuivre et de potassium préparée en dissolvant 20^g de sulfate de cuivre cristallisé dans 120^g d'eau et en ajoutant à 100° une solution saturée de cyanure de potassium jusqu'à dissolution du sel cuivreux. Il faut ajouter environ 18^g de cyanure alcalin.

Pendant l'addition du diazoïque, on constate un fort dégagement d'azote, et en même temps il se précipite un corps résineux.

On termine la réaction en faisant bouillir tant qu'il se dégage de l'azote. On laisse reposer une nuit et on extrait à l'éther le produit solide. On distille dans le vide. Le produit passe en se décomposant un peu à 251° sous 16^{mm}. On le fait cristalliser dans l'alcool. Le rendement est d'environ 30 pour 100.

Ce nitrile se présente sous l'aspect de jolis cristaux lamellaires ambrés en forme de losanges. Il fond à 162°. Il est insoluble dans l'eau,

(¹) SANDMEYER, *Berichte*, t. XVII, p. 2653; HERB, *Liebig's Ann.*, t. CCLVIII, p. 9.

soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, très soluble dans le chloroforme.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	^g 0,1902
Poids de CO ²	0,5663
Poids de H ² O.....	0,1213

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,150
Volume d'azote.....	7 ^{cm³} ,2
Température.....	17°,5
Hauteur barométrique.....	760 ^{mm}

Soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁹ ON.
C pour 100.....	81,2	81,5
H pour 100.....	7,09	7,17
N pour 100.....	5,6	5,28

Détermination du pouvoir rotatoire.

Poids de substance.....	0 ^g ,0785
Volume.....	10 ^{cm³}
Déviatiou sur 10 ^{cm} (α) _D	+3° 20'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+42,5°

Nous avons fait cette détermination sur une solution dans le chloroforme qui, seul, peut dissoudre une quantité suffisante de nitrile.



DEUXIÈME PARTIE.

PARAMIDOBENZYL CAMPHRE ET SES DÉRIVÉS.

CHAPITRE I.

RÉDUCTION DE LA DOUBLE LIAISON DU PARAMIDOBENZYLIDÈNE- CAMPHRE.

Nous avons opéré la réduction de la double liaison du paramidobenzylidèncamphre par la méthode suivie par M. Haller pour réduire le benzylidèncamphre ⁽¹⁾.

On traite le composé à réduire en solution alcoolique par l'amalgame de sodium à 5 pour 100 en neutralisant de temps en temps par l'acide acétique.

Le produit de la réaction est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, on précipite l'amine par l'eau qui dissout en même temps l'acétate de soude formé. On extrait à l'éther et on distille dans le vide. Le produit passe à 248° sous 16^{mm}; on le fait cristalliser dans l'alcool, ou mieux, dans le toluène dans lequel il est moins soluble.

Ce corps cristallise difficilement et il est souvent nécessaire d'amorcer pour voir la cristallisation se produire. Dans la première préparation, nous avons obtenu un produit refusant de cristalliser, mais en préparant le dérivé acétylé on obtient une bouillie cristalline blanche qui, essorée et purifiée par cristallisation dans l'alcool, a donné, par saponification par la potasse alcoolique, le paramidobenzylcamphre cristallisé.

Ce corps se présente sous forme d'aiguilles jaunes insolubles dans

(1) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1490; t. CXIII, p. 22.

l'eau, très peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, le toluène. Il fond à 82° et distille à 248° sous 16^{mm}.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	0,1723
Poids de CO ²	0,5005
Poids de H ² O.....	0,141

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,1703
Volume d'azote.....	8 ^{cm} ³ ,9
Température.....	19°
Hauteur barométrique.....	752 ^{mm}

Soit

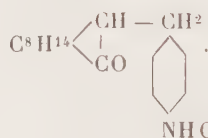
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ²³ ON.
C pour 100.....	79,2	79,4
H pour 100.....	9,09	8,95
N pour 100.....	5,9	5,45

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,2749	0 ^g ,2687
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiun sur 10 ^{cm} (α) _D	+5°50'	+5°46'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+212°	+214°

Cette détermination a été faite sur une solution alcoolique $\frac{1}{10}$ normale environ.

Dérivé monoacétylé



Le dérivé monoacétylé du paramidobenzylcamphre se prépare en chauffant l'amine avec un léger excès d'anhydride acétique. Quand la solution devient incolore, on verse dans l'eau, et le produit se prend

en masse. Il donne par cristallisation dans l'alcool de petits prismes blancs insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool et le benzène, très solubles dans le chloroforme.

On peut préparer ce dérivé plus simplement si l'on veut en obtenir de petites quantités en agitant vigoureusement le produit liquide qui se maintient facilement en surfusion avec de l'eau et de l'anhydride acétique à froid. Il se produit très rapidement un précipité cristallin qu'on n'a plus qu'à essorer.

Point de fusion 172° .

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	g 0,1924
Poids de CO_2	0,5397
Poids de H_2O	0,1472

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,1813
Volume d'azote.....	7 ^{cm} 3,75
Température.....	17 ^o ,5
Hauteur barométrique.....	750 ^{mm}

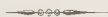
Soit

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$.
C pour 100.....	76,5	76,3
H pour 100.....	8,51	8,4
N pour 100.....	4,9	4,7

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0,2066	0 ^g ,2301
Volume.....	10 ^{cm} 3	10 ^{cm} 3
Déviation sur 10 ^{cm} (α) _D	+3 ^o 41'	+4 ^o 33'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+178 ^o	+176 ^o

Cette détermination a été faite sur une solution $\frac{1}{20}$ normale environ dans le chloroforme.



CHAPITRE II.

TRANSFORMATION DU PARAMIDOBENZYLAMPHE EN BENZYLAMPHE PAR SUPPRESSION DU GROUPEMENT BASIQUE.

Il nous a paru intéressant de passer du paramidobenzylamphe au benzylamphe en faisant disparaître la fonction basique.

Cette transformation, devant nous conduire au benzylamphe déjà connu ⁽¹⁾, nous permettait de bien identifier le composé obtenu par réduction du dérivé benzylidénique.

On utilise la réaction classique permettant de passer d'une amine au carbure correspondant par décomposition du diazoïque dans certaines conditions.

Dans ce but, on dissout 5^g de paramidobenzylamphe dans 200^{cc} d'alcool et on salifie par addition de 5^g d'acide sulfurique.

La solution de sulfate est refroidie à 0° et additionnée goutte à goutte, en agitant, de 10^{cm}³ de nitrite de potasse à 20 pour 100. On sépare par filtration le sulfate de potasse précipité et on fait bouillir. On évapore ensuite à sec et on distille dans le vide.

On recueille un produit passant à 200° sous 20^{mm} qui cristallise dans le toluène en amorçant. Ce corps fond à 52°.

Nous l'avons identifié avec le benzylamphe préparé par M. Haller en réduisant le benzylidénecamphe.

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance	0 ^g , 603	0 ^g , 6151
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiun sur 10 ^{cm} (α) _D	+ 5°21'	+ 6°2'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+97"	+ 98"

M. Haller avait également préparé ce corps en condensant le

(¹) *Comptes rendus*; t. CXII, p. 1490; t. CXIII, p. 22.

camphre avec le chlorure de benzyle, ou en chauffant à 220°-250° une molécule de camphre avec une molécule de benzylate de sodium dans l'alcool benzylique.

Il avait trouvé des pouvoirs rotatoires différents suivant le mode de préparation. Le pouvoir rotatoire du benzylcamphre, que nous avons obtenu par diazotation du paramidobenzylcamphre, s'est trouvé concorder avec celui du corps obtenu par réduction du benzylidène-camphre, comme on pouvait le prévoir d'ailleurs.



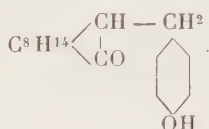
CHAPITRE III.

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU PARAMIDOBENZYL-CAMPBRE.

Nous avons démontré, dans le Chapitre précédent, que la réduction du paramidobenzylidèncampbre donne le paramidobenzylcampbre suivant une réaction parallèle à celle étudiée par M. Haller.

Nous avons préparé quelques dérivés de ce corps.

Paraoxybenzylcampbre



Le paraoxybenzylcampbre se prépare en faisant bouillir en solution aqueuse sulfurique le diazoïque correspondant au paramidobenzylcampbre.

On dissout 5^g d'amine dans 5^g d'acide sulfurique et on verse dans 500^{cm}³ d'eau. On refroidit à 0° et on ajoute peu à peu en agitant 20^{cm}³ de nitrite de potasse à 20 pour 100. On fait bouillir et on recueille le précipité qui prend naissance. Ce corps, extrait à l'éther et distillé dans le vide, donne le paraoxybenzylcampbre qu'on fait recristalliser dans le toluène. Il se présente sous la forme de cristaux colorés en brun, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène.

Point de fusion 184°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

	I.	II.
Poids de substance.....	^g 0,1653	^g 0,1466
Poids de CO ²	0,4788	0,4256
Poids de H ² O.....	0,1259	0,1128

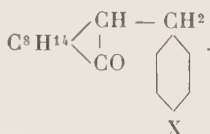
	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁷ H ²² O ² .
	I.	II.	
C pour 100	79,00	79,1	79,06
H pour 100	8,46	8,54	8,52

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance	0 ^g ,1661	0 ^g ,1543
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiôn sur 10 ^{cm} (α) _D	+6°48'	+6°16'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+409°	+406°

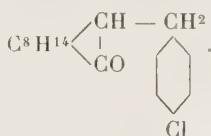
Cette détermination a été faite sur une solution alcoolique $\frac{4}{20}$ normale environ.

Dérivés halogénés dans le noyau



Les dérivés du benzylcamphre halogénés dans le noyau se préparent comme les dérivés correspondants du benzylidénecamphre.

Dérivé chloré



Ce dérivé se présente sous l'aspect d'aiguilles blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène.

Point de fusion 73°.

Dosage de chlore.

Poids de substance	0 ^g ,5167
Poids de AgCl	0 ^g ,2736

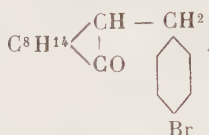
	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{21}OCl$.
Cl pour 100.....	13,1	12,8

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,1842	0 ^g ,251
Volume.....	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviatiun sur 10 ^{cm} (α) _D	+ 1°43'	+ 2°20'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+93°,2	+92°,9

Détermination faite sur une solution dans le toluène.

Dérivé bromé



Ce corps constitue des aiguilles blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène.

Point de fusion 90°.

Dosage de brome.

Poids de substance.....	0 ^g ,3062
Poids de AgBr.....	0 ^g ,1791

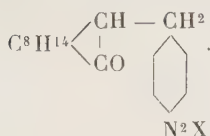
	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{21}OBr$.
Br pour 100.....	24,8	24,9

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,3316	0 ^g ,3362
Volume.....	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviatiun sur 10 ^{cm} (α) _D	+ 2°55'	+ 2°50'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+87°,9	+85°,8

Cette détermination a été faite sur une solution dans le toluène $\frac{1}{40}$ normale environ.

Paradiazobenzylcamphre.



Pour préparer le paradiazobenzylcamphre, on dissout l'amine dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et on verse dans l'eau. La solution acide est alors refroidie à 0° et on y fait arriver goutte à goutte, en agitant, la quantité calculée de nitrite de potasse à 20 pour 100.

La solution de diazoïque ne se conserve pas.

Nous avons essayé la copulation de ce diazoïque avec divers phénols; c'est le β-naphtol qui nous a fourni le plus beau dérivé. Nous l'avons alors préparé pour l'étudier de plus près.

Pour cela, on verse la solution aqueuse acide de diazoïque dans une solution très alcaline du β-naphtol mélangée de glace pilée.

Il se forme immédiatement un très beau précipité rouge qu'on laisse reposer 12 heures. On l'essore et on chasse le naphtol en excès par un courant de vapeur d'eau. Le résidu de l'entraînement est cristallisé dans l'alcool.

C'est un corps rouge insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le benzène, le toluène.

Point de fusion 129°.

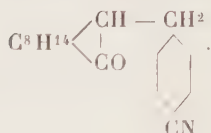
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	^g 0,1720
Poids de CO ²	0,4966
Poids de H ² O	0,1101

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ²⁸ O ² N ² .
C pour 100	78,75	78,5
H pour 100	7,11	7,02

Paracyanobenzylcamphre.



Le paracyanobenzylcamphre se prépare comme le composé benzylidénique correspondant, en faisant tomber goutte à goutte, en agitant fortement, la solution d'un sel de paradiazobenzylcamphre dans une solution chaude de cyanure double de cuivre et de potassium.

Les rendements sont à peu près les mêmes, 30 pour 100 environ.

Le précipité qui se dépose est extrait à l'éther et distillé dans le vide. On le fait cristalliser dans l'alcool.

Ce corps est en paillettes jaunes et brillantes, peu solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, insolubles dans l'eau, très solubles dans le chloroforme.

Point de fusion 145°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance	0,1987 ^g
Poids de CO ²	0,5859
Poids de H ² O	0,1424

Dosage d'azote.

Poids de substance	0 ^g ,1469
Volume d'azote	7 ^{cm} ³ ,2
Température	17°,5
Hauteur barométrique	767 ^{mm}

Soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ ON.
C pour 100	80,4	80,9
H pour 100	7,96	7,87
N pour 100	5,67	5,25

Détermination du pouvoir rotatoire.

	I.	II.
Poids de substance	0 ^g , 189	0 ^g , 1339
Volume	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiun sur 10 ^{cm} (α) _D	+6° 1 1'	+4° 28'
Pouvoir rotatoire (α) _D	+334°, 5	+333°, 6

Cette détermination a été faite sur une solution chloroformique, vu la faible solubilité du nitrile dans les dissolvants usuels.



CONCLUSIONS.

1° Nous avons condensé le camphre sodé avec l'aldéhyde paramidobenzoïque et avons démontré que la présence dans la molécule du groupement amine primaire ne trouble en rien la réaction qui s'effectue comme dans le cas des aldéhydes étudiés jusqu'ici. On obtient régulièrement le paramidobenzylidèncamphre. Nous avons également condensé avec le camphre sodé le dérivé acétylé de l'aldéhyde, et nous avons obtenu un dérivé acétylé de condensation que nous avons également préparé en acétylant le paramidobenzylidèncamphre.

2° Dans le cours de ces condensations, nous avons observé la transformation partielle du groupement aldéhydique en groupement méthyle avec formation de paratoluidine ou de paracétotoluide suivant que l'on condense l'aldéhyde ou son dérivé acétylé. La réaction devient même la principale dans le cas du dérivé acétylé.

3° Nous avons utilisé la plasticité du groupement —NH^2 du paramidobenzylidèncamphre pour préparer les différents dérivés : carbure, dérivés halogénés, phénol, diazoïque et nitrile que la théorie permettait de prévoir. Parmi ces composés, nous avons obtenu des corps déjà connus, tels que le benzylidèncamphre, le paraoxybenzylidèncamphre et le parabromobenzylidèncamphre préparés par M. Haller, ce qui nous a conduit à une identification certaine de notre composé primitif.

4° Nous avons réduit la double liaison du paramidobenzylidèncamphre et avons ainsi obtenu le paramidobenzylcamphre.

5° Le groupement —NH^2 de ce corps nous a permis d'obtenir les composés correspondants : carbure, dérivés halogénés, phénol, diazoïque, nitrile.

Parmi ces corps, le benzylcamphre avait déjà été préparé par M. Haller. Son obtention dans notre cas a confirmé la constitution prévue pour notre produit de réduction.

En résumé, nous avons préparé et étudié les composés suivants, encore inconnus :

Paramidobenzylidèncamphre ;

Dérivé acétylé du paramidobenzylidèncamphre ;

Chlorhydrate et bromhydrate de paramidobenzylidèncamphre;
Parachlorobenzylidèncamphre;
Chlorure et sulfate de paradiazobenzylidène;
 β -naphтол paradiazobenzylidèncamphre;
Paracyanobenzylidèncamphre;
Paramidobenzylcamphre;
Dérivé acétylé du paramidobenzylcamphre;
Paraoxybenzylcamphre;
Parachlorobenzylcamphre;
Parabromobenzylcamphre;
Chlorure de paradiazobenzylcamphre;
 β -naphтол paradiazobenzylcamphre;
Paracyanobenzylcamphre.

Nous avons également obtenu par une voie nouvelle et surtout pour l'identification des corps que nous avons entre les mains :

Le benzylidèncamphre;
Le paraoxybenzylidèncamphre;
Le parabromobenzylidèncamphre;
Le benzylcamphre.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 mai 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 mai 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Cryoscopie.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 mai 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 mai 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

43532 Quai des Grands-Augustins, 55.
